

**DEGRADACIÓN POR FOTOCATÁLISIS HOMOGENEA EN REACTOR
ARTESANAL Y HELIOFOTOCATALITICO
DEL 1-HIDROXI-4-METILBENCENO**

**ESTEFANÍA CRUZ BETANCURT
JULIETH MARCELA TORIJANO MINA**

**ESCUELA DE QUÍMICA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
PEREIRA- RISARALDA
2014**

**DEGRADACIÓN POR FOTOCATÁLISIS HOMÓGENEA EN REACTOR
ARTESANAL Y HELIOFOTOCATALÍTICO
DEL 1-HIDROXI-4-METILBENCENO**

**ESTEFANÍA CRUZ BETANCURT
JULIETH MARCELA TORIJANO MINA**

**Trabajo de grado para optar al título de
Química Industrial.**

**Director
HOOVER ALBEIRO VALENCIA SÁNCHEZ**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
ESCUELA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA**

Nota de aceptación:

Firma del Presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Pereira, noviembre 2014.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darnos la fuerza y la paciencia para terminar este trabajo y por las bendiciones recibidas a través de las personas que nos brindaron su apoyo.

A nuestros padres por sus infinitos esfuerzos, cariño, comprensión y buenos consejos.

Al director de este trabajo, el profesor Hoover Albeiro Valencia Sánchez, por estar siempre presto y resolver nuestras dudas de forma oportuna.

Al profesor Carlos Humberto Montoya Navarrete, Jefe de laboratorios de Química (UTP), por facilitarme las instalaciones físicas, los equipos y los servicios de análisis que brinda la Universidad Tecnológica de Pereira para realizar este trabajo.

A María Victoria y Javier Octavio por estar prestos a facilitarnos los implementos y reactivos necesarios para llevar a cabo la parte experimental de este trabajo.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	13
1.JUSTIFICACIÓN	15
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	16
3.OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO .GENERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICO.....	17
4. MARCO DE REFERENCIA.....	18
4.1 ANTECEDENTES.....	18
4.2 MARCO TEORICO.....	19
4.2.1 Procesos de oxidación avanzada.....	19
4.2.2 Proceso foto Fenton	19
4.2.2.1 Mecanismo foto-Fenton.....	20
4.2.3 Parámetros que influyen en el proceso.....	20
4.2.3.1 PH.....	20
4.2.3.2 Concentración H ₂ O ₂	21
4.2.3.3 Concentración de Fe (II).....	21
4.2.3.4 Concentración iones inorgánicos.....	21
4.2.3.5 Temperatura.....	21
4.2.4 Mediciones químicas.....	22
4.2.4.1 Demanda química de oxígeno (DQO).....	22
4.2.4.2 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅).....	22
4.2.4.3 Carbono orgánico total (COT).....	23
4.2.5 Toxicidad.....	23
4.2.6 1-hidroxi-4-metilbenceno.	25

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	26
5.1 Estandarización de 1-hidrox-4-metilbenceno.....	26
5.2 Cuantificación.....	26
5.3 Máximo de absorción.....	27
5.4 Curva de calibración.....	27
5.5 Determinación de las mejores condiciones de degradación del 1-hidrox-4-metilbenceno.....	27
5.6 Determinación de la cinética de degradación del 1-hidrox-4-metilbenceno en el reactor artesanal tipo batch.....	29
5.7 Análisis en el reactor heliofotocatalítico cilindro parabólico compuesto (CPC).....	29
5.8 demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno y carbono orgánico total	30
5.8.1 Demanda química de oxígeno (DQO).....	30
5.8.2 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅).....	31
5.8.3 Carbono orgánico total (COT).....	31
5.9 Ensayo biológico.....	32
5.9.1 Incubación de la Artemia.....	32
5.9.2 Desarrollo del ensayo.	32
6 RESULTADOS.....	34
6.1 Estandarización DE 1-hidrox-4-metilbenceno.....	34
6.2 Máximo de absorción	34
6.3 Curva de calibración.....	34
6.4 Determinación de las mejores condiciones de degradación del 1-hidrox-4-metilbenceno.....	36
6.4.1 Graficas de medias.....	37
6.4.2 Graficas de interacción.	38

6.5 Estudio de la cinética de la reacción de degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno en el reactor artesanal tipo batch.	38
6.6 Análisis en el reactor heliofotocatalítico cilindro parabólico compuesto (CPC).....	42
6.7 Mediciones químicas.....	44
6.8 Ensayo biológico.	45
7 DISCUSIÓN	46
8 CONCLUSIONES	54
9 RECOMENDACIONES	56
10 BIBLIOGRAFIA	57

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del 1-hidroxi- 4-metilbenceno.....	25
Tabla 2. Combinaciones de de H ₂ O ₂ , FeSO ₄ y pH para determinar las mejores condiciones de degradación.....	28
Tabla 3. Resultados experimentales para la determinación de la concentración real de la solución madre.....	34
Tabla 4. Datos obtenidos para la construcción de la curva de calibración.....	34
Tabla 5. Porcentaje de Degradación para cada una de las condiciones en un periodo de tiempo de 3 horas.....	36
Tabla 6. Datos obtenidos en la cinética de degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno en el reactor tipo batch.....	40
Tabla 7. Datos obtenidos en la cinética de degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno en el reactor tipo CPC.....	42
Tabla 8. Resultados de las pruebas químicas para la solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno tratada en el reactor tipo batch... ..	44
Tabla 9. Resultados de las pruebas químicas para la solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno tratada en el reactor tipo CPC.....	45

Tabla 10. Conteo de individuos vivos luego de 24 horas.....	45
Tabla 11. Análisis de Varianza para porcentaje de Degradación - Suma de Cuadrados Tipo III.....	46
Tabla 12. Prueba de múltiples rangos.....	47
Tabla 13. Regresiones lineales para las Gráficas 8, 9 y 10, con los respectivos coeficientes de correlación.....	48
Tabla 14. Regresiones lineales para las Gráficas 11, 12 y 13, con los respectivos coeficientes de correlación.....	50

LISTA DE GRAFICAS

Grafica 1. Curva de calibración.....	35
Grafica 2. Gráfica de medias y 95% intervalo de confianza para PH.....	37
Grafica 3. Gráfica de medias y 95% intervalo de confianza para H ₂ O ₂	37
Grafica 4. Gráfica de medias y 95% intervalo de confianza para FeSO ₄	38
Grafica 5. Interacción FeSO ₄ - H ₂ O ₂	38
Grafica 6. Interacción FeSO ₄ – PH.....	38
Grafica 7. Interacción H ₂ O ₂ – PH.....	39
Grafica 8. Relación entre concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno vs tiempo en el reactor tipo batch.....	40
Gráfica 9. Relación entre Ln de la concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno vs tiempo en el reactor tipo batch.....	41
Grafica 10. Relación 1/concentración vs tiempo en el reactor tipo batch.....	41
Grafica 11. Relación entre concentración de 1-hidroxi-4metilbenceno vs tiempo en el reactor tipo CPC.....	43
Grafica 12. Relación entre Ln de la concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno vs tiempo en el reactor tipo CPC.....	43
Grafica 13. Relación 1/concentración vs tiempo en el reactor tipo CPC.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de reacción de Foto-Fenton.....	20
Figura 2. Artemia Salina.....	24
Figura 3. Estructura del 1-hidroxí-4-metilbenceno.....	25
Figura 4. Reactor tipo batch.....	27
Figura 5. Reactor cilindro parabólico compuesto (CPC).	30
Figura 6. Muestras para análisis de DBO ₅	31
Figura 7. Incubación de la Artemia Salina.....	32
Figura 8. Ensayo de toxicidad con Artemia Salina.....	33

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, etc). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley. Una opción frecuentemente usada son las técnicas llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs).^[1]

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) y entre ellas el método foto Fenton UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ tienen repercusiones medioambientales positivas y se encuentran clasificadas como tecnologías sostenibles. Su funcionamiento se basa en un proceso fisicoquímico capaz de producir profundos cambios en la estructura del contaminante sin selectividad alguna sobre tipos de estructura. La mineralización, proceso donde la materia orgánica es convertida en sus mínimos componentes (dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas), es el ideal a cumplir en una técnica como esta. Este proceso es generado gracias al uso de especies de gran poder oxidantes como lo son los radicales hidroxilo; estos radicales son producidos usando luz solar. Este proceso es además poco selectivo y por lo tanto, ideal para ser aplicado en la degradación de aguas contaminadas con sustancias tóxicas o difícilmente biodegradables (recalcitrantes) ^[2,3,4]

Este proyecto se basa en la búsqueda de las mejores condiciones de reacción para degradar el 1-Hidroxí-4-Metilbenceno mediante el uso de fotocátalisis homogénea. Las condiciones encontradas serán usadas en un tratamiento eficiente de las aguas residuales producidas en los laboratorios de la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira que contengan este contaminante.

Para cumplir el objetivo planteado se realizaron pruebas de degradación del 1-Hidroxí-4-Metilbenceno en un reactor con lámparas UV tipo batch variando pH, Fe^{2+} y H_2O_2 en un tiempo determinado. Con los datos recolectados se realizó un análisis de varianza, usando el programa statgraphics para encontrar las mejores condiciones de degradación (la combinación de las variables que produce el mayor porcentaje de degradación).

Con las mejores condiciones establecidas, se procedió a realizar ensayos de degradación en un reactor heliofotocatalítico cilindro parabólico compuesto con el fin de verificar la eficiencia y observar el comportamiento de la degradación bajo una fuente natural de radiación. Finalmente los parámetros como DQO, COT y DBO₅ permitieron llevar un control del proceso de degradación secundaria del compuesto de interés.

1. JUSTIFICACIÓN.

La fotocátalisis homogénea (proceso foto-Fenton) es una técnica consistente en aplicar la energía radiante (luz solar o luz artificial) para conseguir la degradación de los contaminantes por oxidación utilizando sales de hierro y peróxido de hidrógeno^[1]

En la técnica llamada foto Fenton se utilizan peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro, acompañada de radiación proveniente lámpara o del sol. Los reactivos empleados son relativamente económicos y amigables para el medio ambiente. El proceso Fenton clásico es un proceso de oxidación avanzada (POA) en el que se utilizan como reactivos peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro (II), en un reactor simple y no presurizado, normalmente de tipo discontinuo (batch o lotes). En este proceso la descomposición del peróxido en presencia de hierro genera especies reactivas del oxígeno (ROS) que degradan la materia orgánica.^[5,6,7]

En el presente trabajo, la fotocátalisis homogénea bajo radiación (Foto-Fenton) es el método seleccionado que fue empleado en la degradación del que será 1-hidroxi-4-metilbenceno. Este compuesto fue elegido por ser altamente toxico en aguas, el 1-hidroxy-4-metilbenceno puede causar irritaciones, vómitos, problemas cardiacos y la muerte. Sin embargo, este compuesto es empleado comúnmente como disolvente para otros compuestos químicos, como desinfectantes y limpiadores para casa, muy conocido con el nombre de lysol, así como en productos químicos específicos para la eliminación de insectos y parásitos.^[8]

La fotocátalisis homogénea, según los resultados obtenidos, puede ser utilizada como una alternativa para reducir el impacto ambiental producido por la actividad académica en los laboratorios de la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira. Reducir los niveles de contaminación ambiental es quizás uno de los temas de mayor relevancia en todo el mundo, es por eso que con este trabajo se pretende aportar una opción de desintoxicación de aguas producidas en los laboratorios de docencia y de esta manera reducir los niveles de contaminación en las aguas vertidas por parte de la Universidad Tecnológica de Pereira.

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la cinética de degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno presente en las aguas residuales de la escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira por fotocátalisis homogénea (proceso foto-Fenton) y a su vez poder brindar una alternativa para el tratamiento de aguas residuales que contengan este compuesto.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.

Los compuestos orgánicos desde siempre han constituido un problema a la hora de tratar aguas residuales, ya que estas contienen frecuentemente contaminantes tóxicos y resistentes a los tratamientos convencionales ^[9]. Este problema no es ajeno a nuestra facultad, pues diariamente se obtiene una gran cantidad de desechos provenientes del área de laboratorio a causa de las prácticas allí realizadas. Muchas veces estos desechos no están adecuadamente tratados antes de su deposición o vertimiento, en consecuencia aquellos compuestos orgánicos que no se degradan fácilmente causan desequilibrios en los ecosistemas.

En el presente trabajo tratamos un compuesto en particular (1-hidroxí-4-metilbenceno), este compuesto fue estudiado en otro proyecto de grado, empleando la técnica de fotocátalisis heterogénea. Este compuesto es desechado en los laboratorios de la escuela de química y posee un nivel de toxicidad alto, además produce efectos adversos en la salud como, irritación en la piel, anemia, problemas cardíacos y cerebrales. ^[8]

De esta manera, se hace necesario identificar diferentes técnicas de eliminación o degradación de este compuesto, y comprender cual proceso es más eficiente para su eliminación siendo a la vez amigable con el medio ambiente.

3. OBJETIVOS.

3.1 OBJETIVO GENERAL.

Estudiar la degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno, por fotocátalisis homogénea compuesto proveniente de los desechos de aguas residuales de la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- ❖ Hallar las mejores condiciones de pH, concentración de ión hierro y concentración de H_2O_2 para realizar la Degradación de 1-hidroxi-4-metilbenceno por Fotocátalisis Homogénea.
- ❖ Emplear el análisis estadístico por medio del programa statgraphics para encontrar las mejores condiciones de degradación a partir de los datos recolectados en las combinaciones de las diferentes variables y sus valores
- ❖ Estudiar la cinética de la degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno en un reactor heliofotocatalítico usando las mejores condiciones encontradas.
- ❖ Evaluar la diferencia en toxicidad entre el agua contaminada (original) y la tratada por medio de un ensayo biológico.
- ❖ Realizar las pruebas de DQO y COT para evaluar la degradación secundaria o mineralización del proceso.

4. MARCO DE REFERENCIA

4.1 ANTECEDENTES

A lo largo de la historia, el progreso humano ha dependido del acceso a un agua limpia y de la capacidad de las sociedades para aprovechar el potencial del agua como recurso productivo. Dos de las bases para el desarrollo humano son el agua para la vida en el hogar y el agua destinada a la producción de los medios de sustento. El acceso al agua para la vida son una necesidad y un derecho humano fundamental.

La creciente demanda de agua asociada a la reducción de los caudales de los ríos, la sobreexplotación de los acuíferos a tasas superiores a la reposición natural y los problemas de contaminación y degradación de calidad de las aguas son desafíos que requieren urgentemente estrategias que permitan resolver las numerosas tareas pendientes en cuanto a la correcta utilización de los recursos hídricos. Sin embargo, actualmente, en muchas regiones del mundo donde abundan fuentes de agua, muchos ríos, lagos y acuíferos cada vez más contaminados. Se estima que el principal origen de la contaminación del agua son los residuos humanos, seguidos por los residuos industriales y los productos químicos, y finalmente los plaguicidas.^[10,]

Este problema actual, ha iniciado una cultura del tratamiento del agua contaminada; por tal motivo se han depositado altas expectativas en las Tecnologías Avanzadas de Oxidación, tales como el proceso foto-Fenton, como complemento a los tratamientos convencionales de depuración de aguas o como una alternativa a la necesidad de tratar aguas residuales con mezclas complejas de contaminantes orgánicos producto de la actividad socioeconómica mundial, principalmente con la característica de ser poco biodegradables.

Los fenoles y sus derivados son las sustancias que mayor atención han demandado en este tipo de investigaciones debido a que su uso indiscriminado en la industria genera descargas con elevado contenido, los cuales no pueden ser tratados en las plantas de tratamiento convencionales dada sus cualidades bactericidas. En concentraciones de 5 a 25 mg/L puede ser tóxico y/o letal para los peces. En concentraciones bajas, el fenol no permanece ni en el aire, ni en el suelo o el agua superficial, esto se debe a que reacciona fotoquímicamente.^[11]

En la Universidad Tecnológica de Pereira se encuentra el Grupo de Investigación en Fotocatálisis y Estado Sólido (GIFES) el cual en su corta trayectoria ha presentado diversos estudios sobre el tratamiento de residuos peligrosos empleados y desechados en la actividad académica de la Escuela de Química, como lo son la Fluoresceína Sódica, el Resorcinol, el 1-Hidroxi-4 metilbenceno entre otros.^[3]

4.2 MARCO TEORICO

4.2.1 Procesos de oxidación avanzada (POA'S)

Los procesos de oxidación avanzada pueden ser empleados en la remoción de agentes contaminantes de aguas en pequeña y mediana escala, ^[12], así como para descontaminación del aire, suelo y por inhibición de bacterias y virus.

Los POA's se basan principalmente en procesos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. El uso de especies oxidantes como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), que puede ser generado por medios fotoquímicos. ^[13,14]

Los POA's comprenden los siguientes procesos:

- ❖ **No fotoquímicos:** en los cuales se encuentran: la ozonización en medio alcalino, ozonización con peróxido de hidrogeno, procesos Fenton, oxidación electroquímica, radiolisis gamma y tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y ultrasonido.
- ❖ **Fotoquímicos:** aquí se encuentran relacionados aquellos métodos que utilizan de una manera u otra la luz, como son oxidación de agua sub y supercrítica, fotolisis del agua en el ultravioleta al vacío (UVV), UV con ozono, UV con peróxido de hidrogeno, procesos foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea. ^[15].

4.2.2 Proceso Foto-Fenton

Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica ^[16].

Entre las diferentes técnicas avanzadas de oxidación disponibles, se destaca el proceso Foto-Fenton. Este tipo de proceso es un claro ejemplo de procesos fotocatalíticos homogéneos ya que el catalizador y las diferentes especies reactivas se encuentran en el mismo estado físico ^[10].

El proceso Foto-Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, colorantes azo, clorobenceno, fenoles.

Además se ha aplicado exitosamente en la reducción de DQO de aguas contaminadas ^[16,17].

4.2.2.1 Mecanismo Foto Fenton

Durante el proceso de fotocatalisis homogénea Foto-Fenton el ion de Fe(II) se oxida a Fe(III) descomponiendo el peróxido de hidrógeno para formar radicales hidroxilo (*ecuación1*), el empleo de la radiación UV-Vis incrementa el poder de oxidación principalmente por la foto-reducción de Fe(III) a Fe(II) la cual produce más radicales hidroxilo (*ecuación2*) y de esta forma se establece un ciclo en el reactivo de Fenton y se producen los radicales hidroxilo para la oxidación de compuestos orgánicos; adicionalmente es posible usar la radiación solar, lo que eliminaría el costo de la radiación UV ^[16].

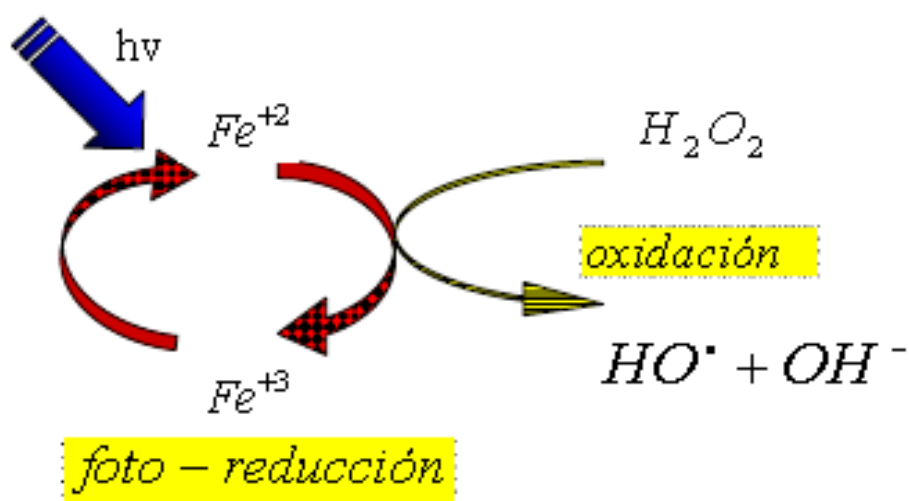
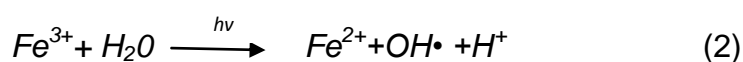
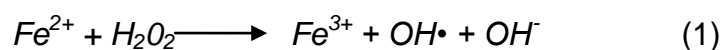


Figura 1. Mecanismo de reacción de Foto-Fenton ^[17].

4.2.3 Parámetros que influyen en el proceso

Los principales parámetros que influyen en el proceso foto- Fenton son:

- ❖ **PH:** este proceso presenta una actividad catalítica máxima a pH próximos a 3. El pH influye en la generación de radicales $\cdot OH$ y por tanto, en la eficiencia de la oxidación. ^[19]

Para valores del pH por encima de 4, la degradación disminuye drásticamente, aparecen precipitadas de hidróxido de hierro y disminuye la cantidad de Fe^{2+} disponible ^[20]. Para pH excesivamente bajos ($\text{pH} < 2,0$), y a partir del Fe(II) se produce la formación de Fe(OOH)^{2+} que reacciona muy lentamente con el H_2O_2 obstaculizando la generación de $\bullet\text{OH}$. ^[21]

- ❖ **Concentración de H_2O_2 :** la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de H_2O_2 dosificado debido a la mayor producción de radicales $\bullet\text{OH}$. No obstante, a partir de una determinada cantidad de H_2O_2 , la velocidad de reacción puede verse afectada negativamente debido posiblemente a la autodescomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua. La concentración óptima depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar y de la concentración de Fe (II) en el sistema. ^[22]
- ❖ **Concentración de Fe (II) :** Puesto que el hierro actúa como catalizador en la reacción de foto-Fenton, la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas suele ser mayor a medida que aumenta la concentración de hierro, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. Esto puede deberse al aumento de la turbidez de la disolución, lo que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton, o a la reacción del Fe^{2+} con radicales $\bullet\text{OH}$. Por tanto, la relación $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ debe ser optimizada, evitando así la recombinación de los radicales $\bullet\text{OH}$ y la producción de una excesiva precipitación de complejos de Fe^{3+} , los cuales, con el control del pH se logra retardar, ya que precipitan a $\text{pH} \geq 6$.
- ❖ **Concentración de aniones inorgánicos:** La presencia de ciertos iones inorgánicos tiene un notable efecto inhibitorio sobre la cinética de degradación de contaminantes mediante el proceso de foto-Fenton. Estos iones (fosfato, sulfato, fluoruro, bromuro y cloruro) pueden formar parte de las aguas o generarse durante la propia degradación de los compuestos orgánicos. La influencia negativa de estas especies puede deberse a la formación de ciertos complejos de hierro menos activos, a la reacción con los radicales hidroxilo presentes para dar lugar a otros radicales menos reactivos (inhibición de la acción de iones hidroxilos), o a la precipitación de los mismos con los iones hierro disueltos. No obstante, el efecto negativo sobre la cinética de la reacción depende de la concentración de estos iones en disolución. ^[17].
- ❖ **Temperatura:** La velocidad de oxidación aumenta con el incremento de temperatura. A presión atmosférica, el rango recomendable de operación es

entre 25 y 45 °C, ya que si se sobrepasa los 50 °C, ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua y la precipitación del hierro en forma de hidróxido debido a que su constante de producto de solubilidad (Kps) disminuye ^[18].

4.2.3 Mediciones químicas: este tipo de mediciones se realizan, con el propósito de observar la disminución de la materia orgánica durante el proceso y determinar la degradación secundaria o mineralización de un contaminante (viabilidad del proceso fotocatalítico) entre las mediciones a tener en cuenta se tienen:

4.2.3.1 Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo ^[23].

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan a CO₂ y agua principalmente mediante reflujo en solución fuertemente ácida (H₂SO₄) con un exceso conocido de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) en presencia de sulfato de plata (AgSO₄) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercurico (HgSO₄) adicionado para remover la interferencia de los cloruros. Después de la digestión, el remanente de K₂Cr₂O₇ sin reducir se titula con sulfato ferroso de amonio; se usa como indicador de punto final el complejo ferroso de ortofenantrolina (ferroína). La materia orgánica oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente ^[24]

Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

4.2.3.2 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)

La demanda bioquímica de oxígeno es un parámetro importante en el control de la contaminación del agua. Este dato se utiliza como una medida de la contaminación orgánica, como una base para estimar el oxígeno necesario para los procesos biológicos y como un indicador del rendimiento de los procesos ^[25].

Este parámetro se obtiene mediante una prueba empírica estándar, y mide la cantidad de oxígeno utilizado para la biodegradación de materia orgánica contenida en una muestra. El oxígeno se consume también en la oxidación de

materia inorgánica como sulfuros o sales ferrosas. La prueba usa un tiempo fijo de incubación; la medición de oxígeno consumido en un período de 5 días (DBO₅) es la más comúnmente empleada. El procedimiento es sencillo: se determina el oxígeno disuelto al inicio y al final del tiempo de incubación preestablecida. La DBO es simplemente la diferencia entre la concentración inicial y final de oxígeno disuelto ^[26].

4.2.3.3 Carbono orgánico total (COT)

Otra forma de conocer el contenido de material orgánico en una muestra de agua, es determinando el carbono orgánico total (COT) ^[27,28].

El COT se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico es oxidado a CO₂ y agua. El CO₂ generado es transportado por el gas portador y el complejo coloreado (azul) formado es medido en un espectrofotómetro a 585 nm. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total, por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el COT obtenido por diferencia. La determinación del COT es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

El interés en el análisis y cuantificación del COT, radica en que este parámetro se utiliza comúnmente como indicador de la calidad del agua cruda destinada al tratamiento de potabilización y como indicador de la materia orgánica que permanece remanente después de los procesos destinados a su eliminación durante el proceso de potabilización y que es precursor en la formación de subproductos de desinfección al entrar en contacto con el cloro aplicado como desinfectante ^[21]. En este trabajo se utilizara esta técnica para determinar la cantidad de materia orgánica que quedaría sin degradar

4.2.4 Toxicidad

La determinación de la toxicidad provee una prueba clave de la eficiencia de un proceso de degradación fotocatalítica, cuyo resultado esperado es la generación de una matriz libre de efectos nocivos sobre el ambiente. En el caso del agua, el producto deseable es un efluente que pueda ser vertido en cualquier cuerpo receptor sin afectar a ninguna de las especies del ecosistema. La determinación de toxicidad es también un parámetro vital en el acoplamiento de los procesos de degradación fotocatalítica con tratamientos biológicos. ^[29]

Para la prueba de toxicidad suele emplearse *Artemia salina*, este es un crustáceo minúsculo de cuerpo blando, de color carmelita, transparente a la luz; perteneciente a la subclase Branchiopoda, además, se encuentra especialmente en aguas de alta salinidad ^[30,31].



Figura 2. *Artemia salina*.

La *Artemia* es sensible a un amplio rango de compuestos, en efecto ha sido considerada una herramienta útil y sencilla para la determinación de toxicidad de diversos compuestos químicos, toxinas de hongos, extractos de plantas, productos farmacéuticos, metales pesados y para predecir citotoxicidad de compuestos puros mediante la posibilidad de causar la muerte de larvas de este crustáceo cultivadas en el laboratorio. ^[32, 33,34]

Dada la disponibilidad permanente de huevos (quistes) a partir de los cuales pueden ser obtenidas las larvas ofrece las siguientes ventajas ^[35,36].

- ❖ No hay necesidad de mantener una colonia viva permanentemente.
- ❖ Es de bajo costo y no requiere condiciones estériles de trabajo.
- ❖ Las pruebas pueden realizarse dónde y cuándo sea necesario.
- ❖ Se dispone siempre de un número suficiente de individuos de la misma edad y condición fisiológica.

4.2.5 1-hidroxi-4-metilbenceno

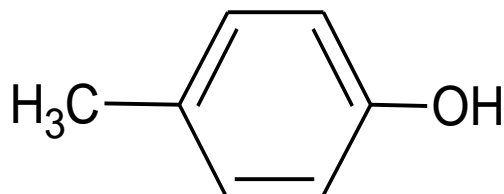


Figura 3. Estructura del 1-hidroxi-4-metilbenceno.

El 1-hidroxi-4-metilbenceno (figura 3), es un sólido cristalino incoloro, higroscópico, soluble en agua y muy soluble en alcohol cuya fórmula química es C_7H_8O y de peso molar 108.13 g/mol. Se obtiene a partir de la hulla o petróleo como subproducto del fraccionamiento y gasificación. También por metilación del fenol, sulfonación del tolueno e hidrólisis alcalina ^[8].

Este compuesto tiene una gran variedad de usos tales como disolvente para otros productos químicos, como desinfectante, para fabricar productos químicos específicos para la eliminación de insectos y parásitos y en reveladores fotográficos. Las soluciones de 1-hidroxi-4-metilbenceno se utilizan como limpiadores y desinfectantes para casa, más comúnmente conocido por el nombre de Lysol. Debido a su toxicidad, la fuerte emisión de olores, y la capacidad de mutagenesis de los organismos vivos, este compuesto junto con la amplia variedad de cresoles son contaminantes persistentes en el medio ambiente, por tal motivo han sido considerados un serio problema ecológico.^[37].

Tabla 1. Propiedades 1-hidroxi- 4metilbenceno.

PROPIEDADES	
Densidad	1,0347 g/mL
Punto de fusión	35 °C
Punto de ebullición	202 °C
Índice de refracción	1,5395
Punto de inflamación	86 °C

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1 Estandarización del 1-hidroxi-4-metilbenceno ^[38]

Con el propósito de determinar la concentración real del 1-hidroxi-4-metilbenceno se realizó la estandarización de este compuesto. Para la estandarización del 1-hidroxi-4-metilbenceno se realizó el siguiente procedimiento:

Procedimiento: A un erlenmeyer tapado con 100 mL de agua destilada, se adicionan 50 mL de la solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno (1000 ppm). Adicionar 10 mL de solución bromuro-bromato e inmediatamente adicionar 5 mL HCl concentrado, agitando suavemente. Si el color del bromo no persiste, adicionar porciones de 10 mL de solución bromuro-bromato hasta que lo obtenga.

Mantener el erlenmeyer tapado y dejar reposar por 10 minutos. Adicionar 1 g de KI; Preparar un blanco de la misma forma, empleando agua destilada y 10 mL de solución bromuro-bromato. Titular el blanco y la muestra con tiosulfato de sodio 0,025 M utilizando como indicador una solución de almidón al 2%. La concentración real de la solución madre se determina mediante la siguiente ecuación:

$$mg\ fenol = 7,8 * [(A*B) - C]$$

Donde:

A: El volumen de tiosulfato de sodio 0.025 M empleados en el blanco.

B: El volumen utilizado de solución de bromuro-bromato en la muestra dividido por 10.

C: El volumen de tiosulfato de sodio 0.025 M empleados en la muestra.

5.2 Cuantificación ^[38]

Para llevar a cabo el proceso de cuantificación de fenoles, se tomó una alícuota de 100 mL de la solución madre a la cual se le adiciono 2,5 mL de hidróxido de amonio 0,5 N e inmediatamente se ajusto el pH a 7.9 con el buffer de fosfato de potasio. Posteriormente, se adicionó 1 mL de solución de 4-Aminoantipirina, se mezcló y se adicionó 1 mL de solución de ferrocianuro de potasio. Después de 15 minutos, se transfirió la solución a celdas plásticas de 1 cm y se determinó la absorbancia.

5.3 Máximo de absorción

A una alícuota de 100 mL de solución madre de 50ppm, se le realizó el procedimiento para determinación de la concentración de fenol descrito en el numeral 5.2; posteriormente se realizó un barrido espectral entre 300-700 nm en un espectrofotómetro UV Génesis 20.

5.4 Curva de calibración.

Se prepararon patrones de concentraciones 5, 10, 20, 30, 40, 50 ppm tomando los volúmenes correspondientes de la solución madre de 50 ppm y transfiriéndolos a matraces de 100 mL con adición de agua destilada para su aforo. Cada uno de los patrones recibió el tratamiento usado en el numeral 5.2. Posteriormente, se midieron las absorbancias de cada uno de los patrones en el espectrofotómetro UV Génesis 20, a la longitud de onda hallada en el numeral 5.3. Finalmente se representaron gráficamente los datos de Absorbancia vs Concentración para obtener la ecuación de la curva de calibración.

5.5 Determinación de las condiciones ideales de degradación en el reactor artesanal.

Se realizaron 27 ensayos con una duración de 3 horas, con sus respectivas réplicas en los que se tuvieron en cuenta las posibles combinaciones de los parámetros a evaluar como: pH, concentración de H_2O_2 y $FeSO_4$. Las degradaciones fueron realizadas en un reactor tipo batch el cual se ilustra en la figura 4.



Figura 4. Reactor tipo batch

Los valores empleados para los parámetros a evaluar son:

Concentración de H_2O_2 : 300, 500 y 700 ppm.

Concentración de FeSO_4 : 30, 40 y 50 ppm.

Valores de pH: 2,5, 3 y 3,5.

Con los parámetros presentados anteriormente se realizaron 27 combinaciones para determinar las mejores condiciones de degradación. En la tabla 2 se presentan estas combinaciones.

Finalmente se depuraron los datos obtenidos mediante un análisis de varianza ANOVA multifactorial en el Software Sthatsgraphics Centurion XV versión 15.2.05 para relacionar las condiciones de degradación del 1- hidroxí-4- metilbenceno con los porcentajes obtenidos y elegir las mejores.

Tabla 2. Combinaciones de H_2O_2 , FeSO_4 y pH para determinar las mejores condiciones de degradación

Nº	H_2O_2 (ppm)	FeSO_4 (ppm)	PH
1	300	30	2,5
2	300	30	3
3	300	30	3,5
4	300	40	2,5
5	300	40	3
6	300	40	3,5
7	300	50	2,5
8	300	50	3
9	300	50	3,5
10	500	30	2,5
11	500	30	3
12	500	30	3,5
13	500	40	2,5
14	500	40	3
15	500	40	3,5
16	500	50	2,5
17	500	50	3
18	500	50	3,5
19	700	30	2,5
20	700	30	3
21	700	30	3,5

Continuación de la Tabla 2. Combinaciones de H_2O_2 , FeSO_4 y pH para determinar las mejores condiciones de degradación

Nº	H_2O_2 (ppm)	FeSO_4 (ppm)	PH
22	700	40	2,5
23	700	40	3
24	700	40	3,5
25	700	50	2,5
26	700	50	3
27	700	50	3,5

5.6 Determinación de la cinética de degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno en el reactor artesanal tipo batch.

Con las mejores condiciones de degradación encontradas en el numeral 5.5 se realizó el estudio de la velocidad para la degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno. Para ello, se tomaron muestras de 100 mL cada 30 minutos por un periodo de tiempo de 3 horas. Para cada muestra se realizó el proceso de cuantificación descrito en el numeral 5.2. Al finalizar, teniendo en cuenta la curva de calibración preparada en el numeral 5.4. Se procedió con el tratamiento matemático para encontrar la concentración a cada tiempo de alícuota y el orden de la reacción.

5.7 Análisis en el reactor heliofotocatalítico cilindro parabólico compuesto (CPC)

Con base a las mejores condiciones de degradación encontradas en el numeral 5.5, se tomaron 8 L de agua aproximadamente, seguido de una adición de 0,61 g de FeSO_4 y 18,6 mL de H_2O_2 al 30%. La suspensión fue preparada en el tanque de almacenamiento del Reactor Heliofotocatalítico tipo CPC ilustrado en la Figura 5. Para el respectivo análisis, se tomaron muestras cada 20 minutos a partir del momento en que se puso a recircular la disolución del contaminante por todo el sistema, la cuantificación se llevó a cabo siguiendo el procedimiento del numeral 5.2, y de esta manera observar la velocidad de degradación bajo una fuente de radiación natural.



Figura 5. Reactor cilindro parabólico compuesto (CPC).

5.8 Demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno y carbono orgánico total

Para llevar a cabo el seguimiento de la mineralización del 1-hidroxi-4-metilbenceno en el reactor tipo batch como en el reactor heliofotocatalítico tipo CPC, se realizó la medición de la DQO, DBO₅ y COT.

Las muestras a analizar corresponden:

- ❖ Solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno a 50 ppm.
- ❖ Solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno después del respectivo tratamiento en el reactor tipo batch.
- ❖ Solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno después del respectivo tratamiento en el reactor heliofotocatalítico tipo CPC.

El exceso de H₂O₂ de las muestras producto de la degradación en el reactor tipo batch y las del reactor tipo CPC se eliminó empleando Na₂SO₃ 266 mM gota a gota. Observándose el punto final con bandas de Test de Peróxido.

5.8.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La determinación de la demanda química de oxígeno se realizó por el método de reflujo abierto. Para ello se tomó 12,5 mL de cada una de las muestras diferenciadas en el numeral anterior, 0,25g de sulfato de mercurio (HgSO₄), 18,75 mL de solución buffer AgSO₄-H₂SO₄ y 6,25 mL de dicromato de Potasio

($K_2Cr_2O_7$) 0,0417M. Posteriormente la mezcla obtenida se llevó a reflujo durante dos horas. Pasado este periodo de tiempo la muestra se enfrió y se diluyó hasta llegar al doble de su volumen. Finalmente la muestra se valoró con solución Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS) estandarizado previamente, utilizando 2 o 3 gotas de ferroína como indicador. El punto final de la titulación se observa con un cambio de color de azul verdoso a café rojizo. Finalmente se realizaron los cálculos pertinentes.

5.8.2 Demanda Biológica de Oxígeno (DBO_5).

En vasos Winkler de 300 mL se tomaron alícuotas de 3,5, 5 y 6 mL de cada una de las muestras previamente ajustadas a pH neutro (entre 6,5 y 7,5); se inocularon con 3 mL de agua residual doméstica y se aforó con agua previamente saturada con oxígeno mediante burbujeo por un tiempo de dos horas. Esta solución fue enriquecida con sulfato de magnesio, cloruro de calcio, cloruro férrico y solución buffer de fosfato en proporción de 1mL de cada nutriente por litro de agua. Previa incubación de las muestras a 20°C durante 5 días, se determinó el oxígeno disuelto inicial de cada una de las muestras empleando el método de modificación de azida. Transcurrido el periodo de 5 días se midió el oxígeno disuelto final. Finalmente se realizaron los cálculos pertinentes.



Figura 6. Muestras para análisis de DBO_5

5.11.4 Carbono Orgánico Total (COT). Este estudio se realizó siguiendo el método del Test en cubetas de COT (Merck):

Se tomaron 25 mL de muestra en un beaker de 50 mL; se adicionaron 3 gotas de Reactivo TOC-1K y se agitó la solución durante 10 minutos a velocidad media. Transcurrido este tiempo, se adicionó una microcucharada de Reactivo TOC-2K; se tapó la cubeta con tapa de aluminio, se invirtió y se calentó a

120°C en un termoreactor durante 2 horas. La muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente por 1 hora e inmediatamente se realizó la lectura de la absorbancia a 585 nm en un espectrofotómetro GENESYS 5

5.9 Ensayo biológico.

5.9.1 Incubación de la Artemia.

En un matraz de 1 L se preparó una solución de agua marina al 3,7% p/v (37g sal marina/L de agua destilada). Para la eclosión de las larvas se acondicionó una jabonera plástica como incubadora dejando una zona iluminada y una zona oscura (Figura 7). Se adicionaron alrededor de 35mg de huevos de *Artemia salina*, los cuales se dejaron incubando durante 48 horas ^[39].



Figura 7. Incubación de la Artemia salina.

5.9.2 Desarrollo del ensayo.

Inicialmente para evitar un efecto tóxico adicional a las larvas; se retiró el exceso de H_2O_2 con una solución 266 mM de Bisulfito de sodio (Na_2SO_3) gota a gota evaluando el punto final con bandas de Test de Peróxido. Finalmente se tomaron 10 larvas de *Artemia* y se depositaron en cajas de Petri con 1 mL de agua marina y 4 mL de la muestra a analizar (las muestras se encuentran diferenciadas en el numeral 5.8); estas muestras se incubaron en la oscuridad durante 24 horas. Pasado el tiempo, se realizó el conteo de individuos vivos.

La evaluación de las muestras se realizó simultáneamente con un blanco preparado con solución marina al 3.7% y como control positivo dicromato de potasio 1N.

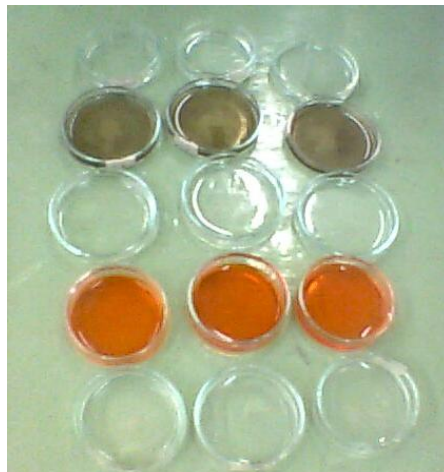


Figura 8. Ensayo de toxicidad con *Artemia salina*

6 RESULTADOS

6.1 Estandarización de 1-hidroxi-4-metilbenceno

Tabla 3. Resultados experimentales para la determinación de la concentración real de la solución madre.

Solución	Volumen empleado (mL)
Na ₂ SO ₃ 0,025 M en blanco	39
KBr-KBrO ₃ en muestra	10
Na ₂ SO ₃ 0,025 M en muestra	24

Según los datos obtenidos experimentalmente, se tiene que la concentración de la solución madre es de 116,8488 ppm. Teniendo en cuenta este valor, se realizan los cálculos respectivos para la elaboración de la curva de calibración de la solución madre requerida.

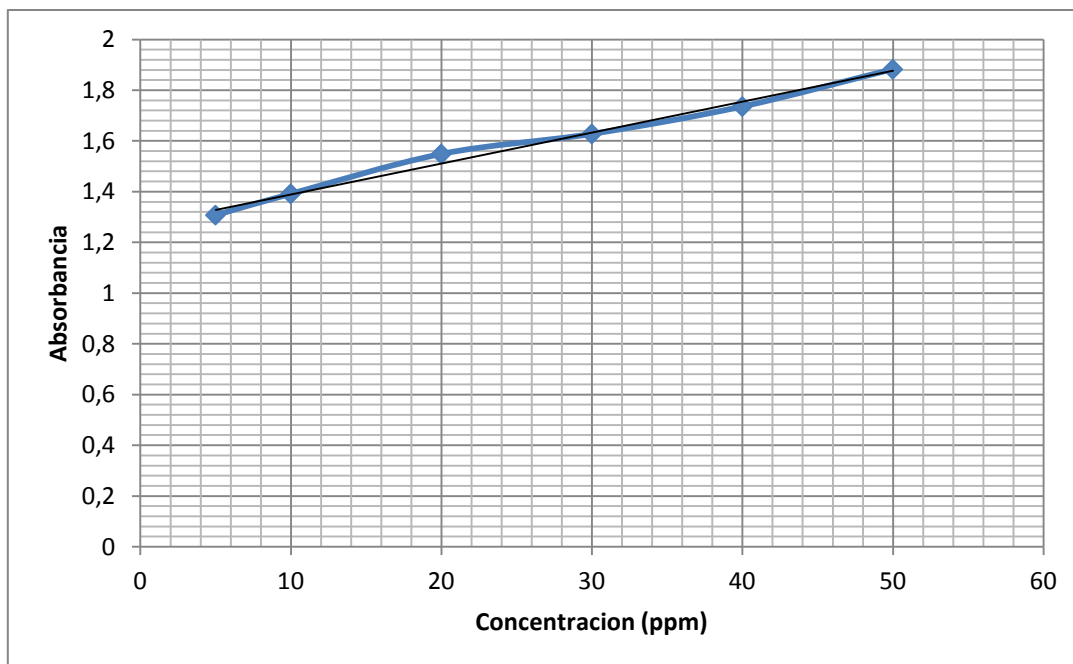
6.2 Máximo de absorción

Al realizar el barrido espectral de la solución madre de 50 ppm entre 300-700 nm, se obtuvo un máximo de absorción de 510 nm.

6.3 Curva de calibración

Tabla 4. Datos obtenidos para la construcción de la curva de calibración.

ppm	ABS
50	1,883
40	1,736
30	1,628
20	1,549
10	1,392
5	1,308



Gráfica 1. Curva de calibración.

La gráfica 1 presenta un coeficiente de correlación R^2 de 0,9901 y obedece a la ecuación:

$$Y = 0,0122X + 1,2675 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde Y corresponde a la absorbancia y X corresponde a la concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno en ppm.

La ecuación obtenida anteriormente (Ecuación 1) es usada para determinar la concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno y de ella se deriva la ecuación 2:

$$X = \frac{Y - 1,2675}{0,0122} \quad (\text{Ecuación 2})$$

La absorbancia (Y) es tomada de la lectura del espectrofotómetro a 510 nm para cada una de las soluciones estudiadas. Luego de conocer la concentración de la solución, puede emplearse la ecuación 3 que relaciona la concentración inicial (C_i) y la concentración final (C_f) para hallar el porcentaje de degradación para los ensayos realizados.

$$\% \text{Degradación} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

6.4 Determinación de las condiciones ideales de degradación en el reactor artesanal

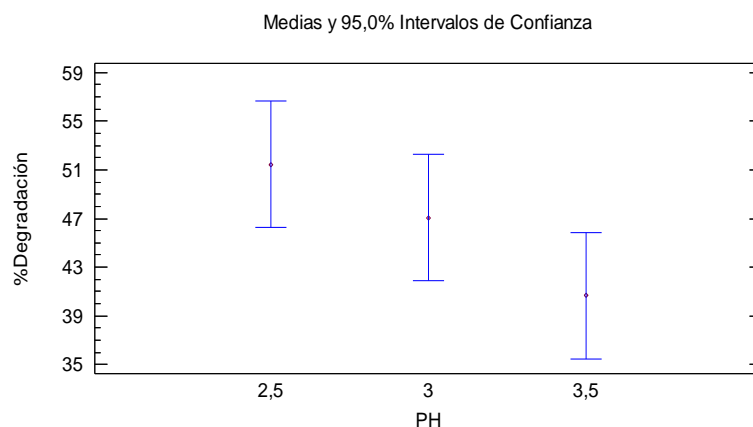
Para determinar las mejores condiciones de degradación a las cuales el 1-hidroxi-4-metilbenceno se degrada por Fotocatálisis Homogénea, se realizó el procedimiento descrito en el numeral 5.5. Las absorbancias obtenidas en cada ensayo se trataron matemáticamente con las ecuaciones correspondientes a la curva de calibración, para calcular el porcentaje de degradación.

Tabla 5. Porcentaje de Degradación para cada una de las condiciones en un periodo de tiempo de 3 horas.

Nº	H ₂ O ₂ (ppm)	FeSO ₄ (ppm)	PH	% Degradación
1	300	30	2,5	13,444
2	300	30	3	13,362
3	300	30	3,5	24,264
4	300	40	2,5	30
5	300	40	3	19,016
6	300	40	3,5	8,444
7	300	50	2,5	27,622
8	300	50	3	24,098
9	300	50	3,5	4,426
10	500	30	2,5	57,786
11	500	30	3	55
12	500	30	3,5	49,016
13	500	40	2,5	52,296
14	500	40	3	40,164
15	500	40	3,5	37,296
16	500	50	2,5	50,492
17	500	50	3	47,378
18	500	50	3,5	42,214
19	700	30	2,5	75,74
20	700	30	3	74,262
21	700	30	3,5	61,64
22	700	40	2,5	79,672
23	700	40	3	78,032
24	700	40	3,5	75,574
25	700	50	2,5	75,984
26	700	50	3	72,296
27	700	50	3,5	63,114

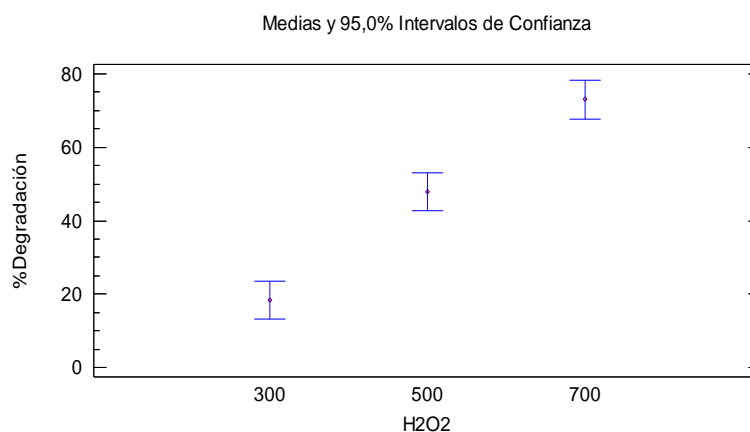
Los datos de la Tabla 4 son los datos que alimentan el análisis de varianza ANOVA multifactorial. Por medio de este análisis se relacionó las condiciones dadas en cada experimento con los porcentajes de degradación, obteniéndose los siguientes resultados:

6.4.1 Gráficas de medias



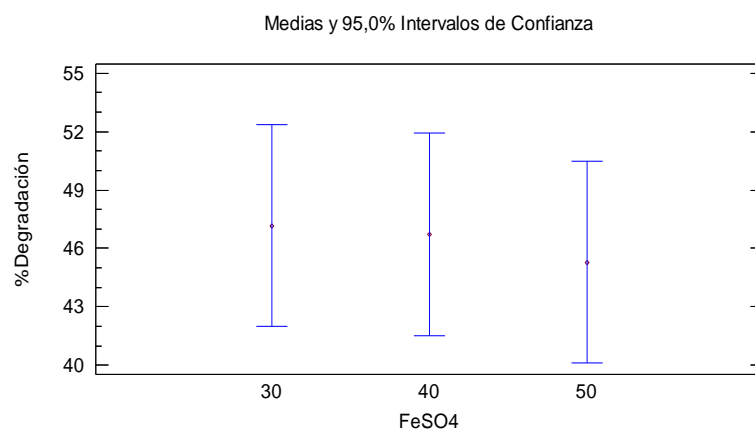
Gráfica 2. Gráfica de medias y 95% intervalo de confianza para PH

En la gráfica 2 se presentan los valores de la media para el porcentaje de degradación por efecto del pH. Se observa que a un pH de 2,5 se alcanza un mayor porcentaje de degradación.



Gráfica 3. Gráfica de medias y 95% intervalo de confianza para H₂O₂.

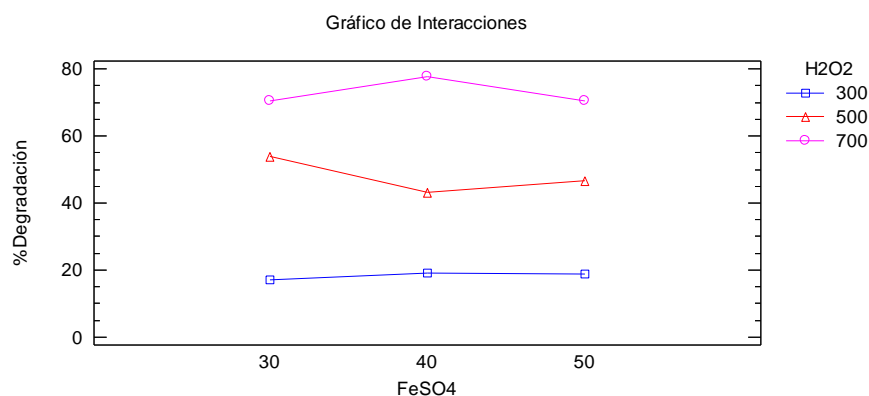
En la gráfica 3 se presentan los valores de la media para el porcentaje de degradación por efecto del peróxido de hidrogeno. Con las concentraciones de H₂O₂ estudiadas (300, 500 y 700 ppm) se observa que a 700 ppm de H₂O₂ se alcanza un mayor porcentaje de degradación que indica que el proceso de degradación es más eficiente con altas concentraciones de radicales HO·.



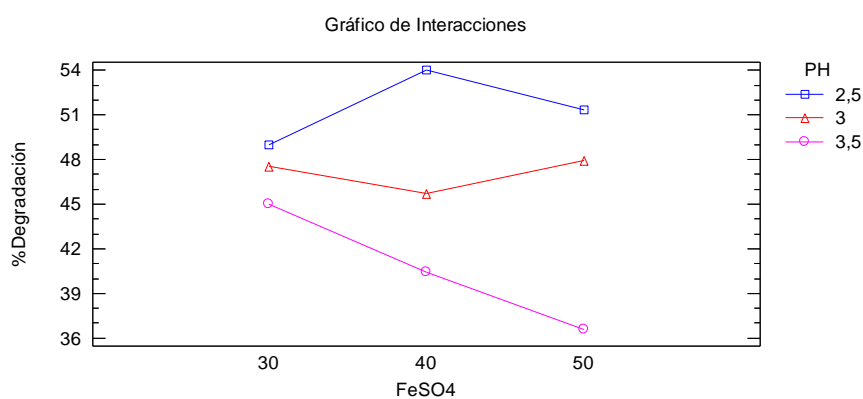
Gráfica 4. Gráfica de medias y 95% intervalo de confianza para FeSO₄.

La gráfica 4 muestra la media sobre el porcentaje de degradación del compuesto asociado con el catalizador. Se puede observar la similitud alcanzada en el porcentaje de la degradación para las concentraciones de 30 y 40 ppm de FeSO₄ que las clasifican como grupos homogéneos.

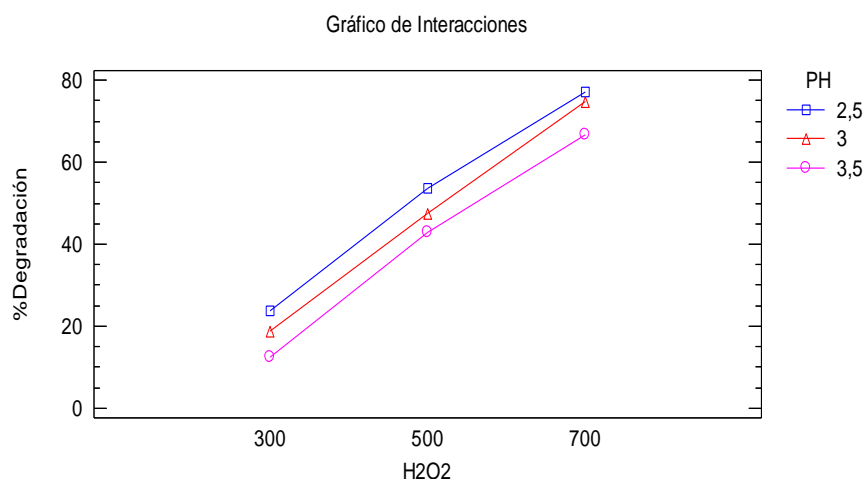
6.4.2 Gráficas de interacción.



Gráfica 5. Interacción FeSO₄ - H₂O₂



Gráfica 6. Interacción FeSO₄ – PH



Gráfica 7. Interacción H₂O₂ – PH.

De acuerdo a la información presentada en las gráficas de interacción, es posible observar que a un pH de 2,5 se obtiene una mejor degradación del compuesto en estudio (gráfica 6 y 7); además en la interacción entre el FeSO₄-H₂O₂ (gráfica 5) se observa que las concentraciones de FeSO₄ y H₂O₂ que presentan mayor eficiencia de degradación corresponden a 40 ppm y 700 ppm respectivamente.

En síntesis, las mejores condiciones de degradación del 1-hidroxí-4-metilbenceno son: 700 ppm de H₂O₂; 40 ppm de FeSO₄ y un pH de 2,5.

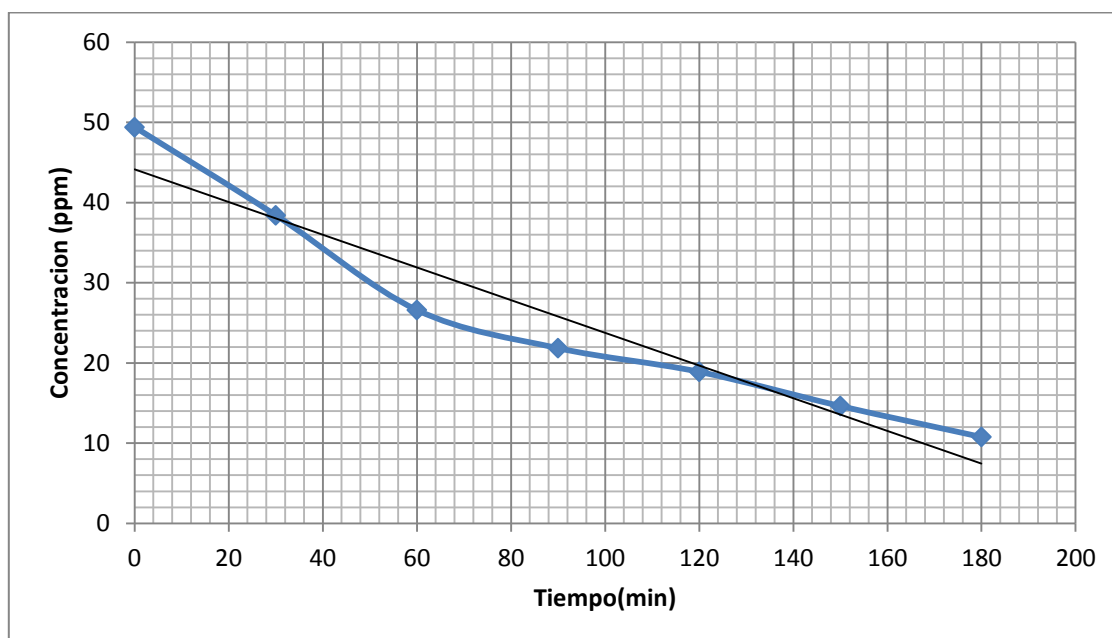
6.5 Estudio de la cinética de la reacción de degradación del 1-hidroxí-4-metilbenceno.

Con las mejores condiciones de degradación encontradas anteriormente para el 1-hidroxí-4-metilbenceno, se realizó el procedimiento descrito en el numeral 5.6. Los datos obtenidos los cuales se presentan en la Tabla 5 fueron interpretados gráficamente para determinar el orden de la reacción de degradación en función del tiempo de exposición a la radiación UV en el reactor tipo batch.

Tabla 6. Datos obtenidos en la cinética de la degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno en el reactor tipo batch.

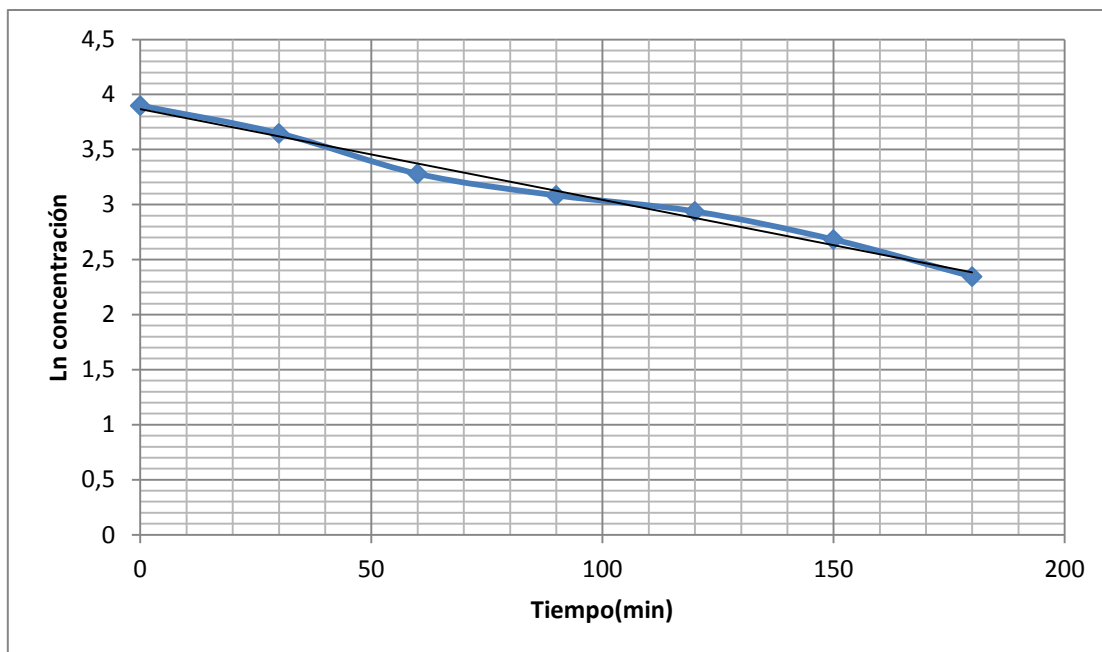
Tiempo (min)	Concentración (ppm)	Ln concentración	1/concentración
0	49,385	3,899	0,020
30	38,402	3,648	0,026
60	26,598	3,281	0,038
90	21,844	3,084	0,046
120	18,893	2,939	0,053
150	14,631	2,683	0,068
180	10,450	2,347	0,096

Con los datos de la tabla 5 se realizó el análisis gráfico de la relación entre: concentración vs tiempo (gráfica 8); logaritmo natural de la concentración vs tiempo (gráfica 9); y finalmente el inverso de la concentración vs tiempo (gráfica 10); A cada una de las gráficas se les realizó la regresión lineal indicada con una línea negra para determinar el coeficiente de correlación.



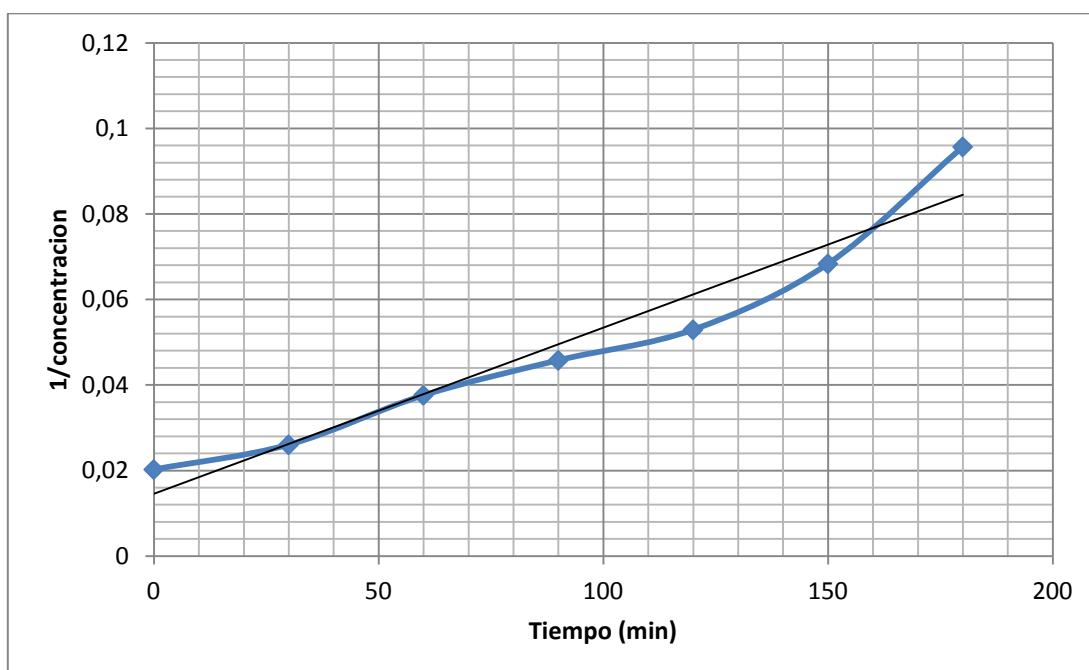
Gráfica 8. Relación entre concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno vs tiempo en el reactor tipo batch

La linealización de la gráfica 8 presentó un coeficiente de correlación de 0,9279 que obedece a la ecuación $C = -0,2048t + 44,177$ (Ecuación. 4)



Gráfica 9. Relación entre Ln de la concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno vs tiempo en el reactor tipo batch.

La linealización de la gráfica 9 presentó un coeficiente de correlación de 0,9886 que obedece a la ecuación $C = -0,0083t + 3,8685$ (Ecuación. 5).



Gráfica 10. Relación 1/concentración vs tiempo en el reactor tipo batch.

La linealización de la gráfica 10 presentó un coeficiente de correlación de 0,9359 que obedece a la ecuación $C = -0,0004t + 0,0146$ (Ecuación 6).

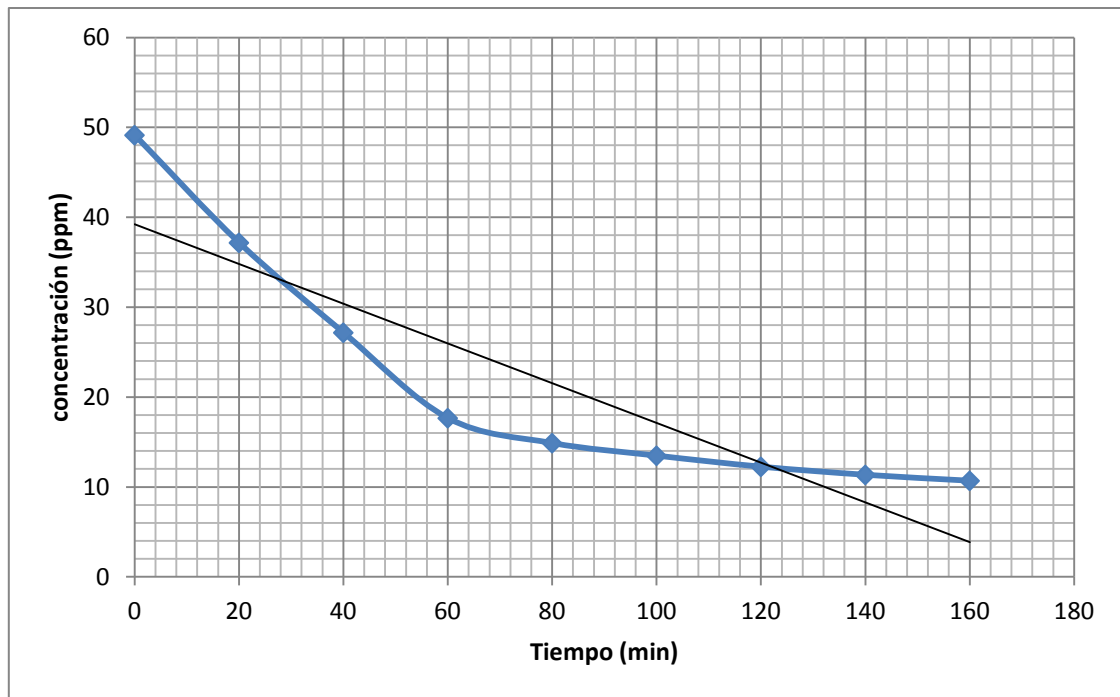
6.6 Análisis en el reactor heliofotocatalítico cilindro parabólico compuesto (CPC).

Las mejores condiciones de degradación encontradas en el reactor tipo batch fueron extrapoladas al reactor heliofotocatalítico tipo CPC. Los datos obtenidos los cuales se presentan en la tabla 6 fueron interpretados gráficamente para determinar el orden de la reacción de degradación en función del tiempo de exposición a la radiación UV en el reactor tipo CPC.

Tabla 7. Datos obtenido en la cinética de la degradación del 1-hidroxí-4-metilbenceno en el reactor tipo CPC.

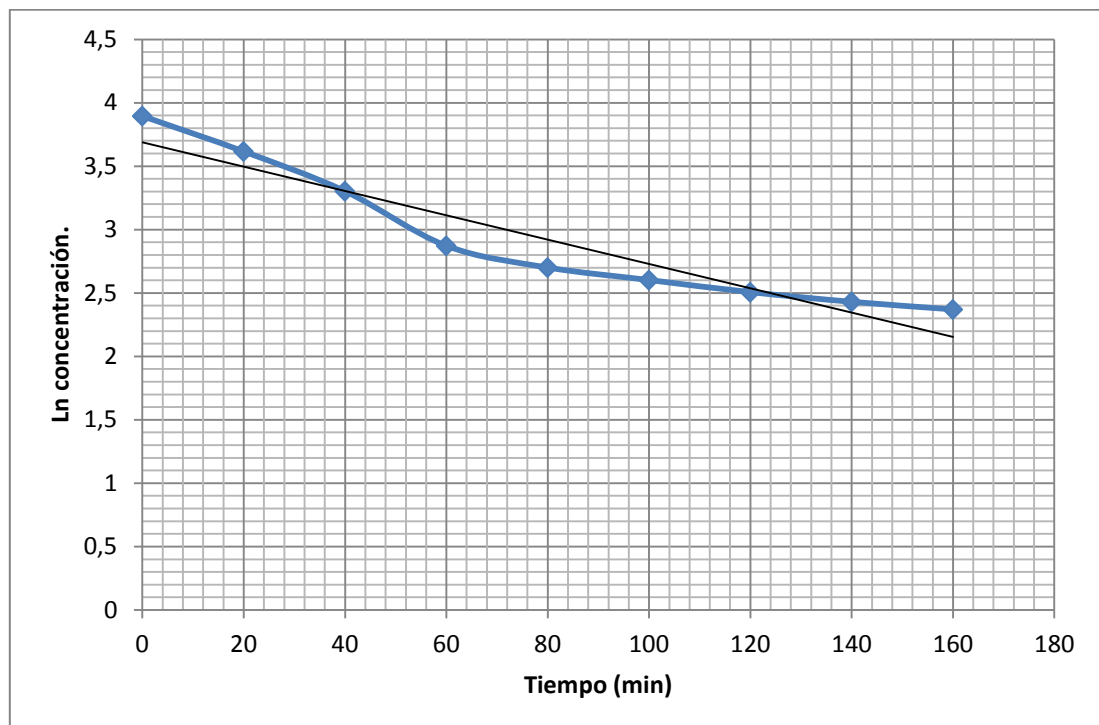
Tiempo (min)	Concentración (ppm)	Ln concentración	1/concentración
0	49,14	3,895	0,020
20	37,17	3,615	0,027
40	27,17	3,302	0,037
60	17,66	2,871	0,057
80	14,88	2,700	0,067
100	13,48	2,601	0,074
120	12,25	2,505	0,082
140	11,35	2,429	0,088
160	10,69	2,369	0,094

Con los datos de la tabla 6 se realizó el análisis gráfico de la relación entre: concentración vs tiempo (gráfica 11); logaritmo natural de la concentración vs tiempo (gráfica 12); y finalmente el inverso de la concentración vs tiempo (gráfica 13). A cada una de las gráficas se les realizó la regresión lineal indicada con una línea negra para determinar el coeficiente de correlación.



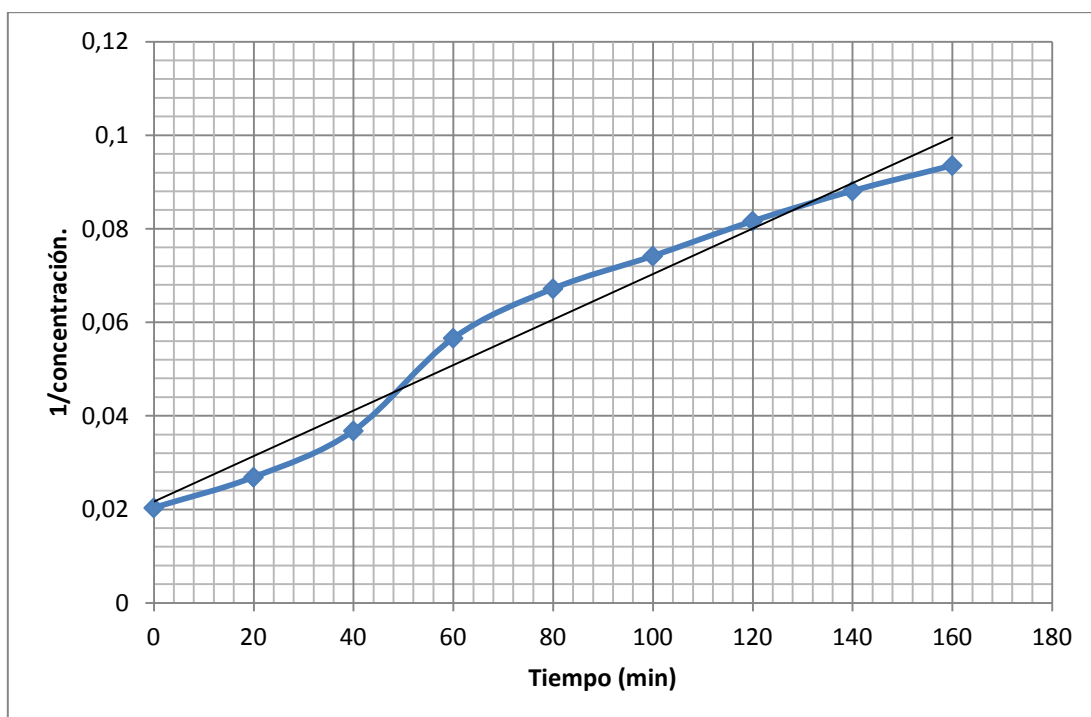
Gráfica 11. Relación entre concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno vs tiempo en el reactor tipo CPC.

La linealización de la gráfica 11 presentó un coeficiente de correlación de 0,7979 que obedece a la ecuación $C = -0,2211t + 39,218$ (Ecuación 7).



Gráfica 12. Relación entre Ln de la concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno vs tiempo en el reactor tipo CPC.

La linealización de la gráfica 12 presentó un coeficiente de correlación de 0,9041 que obedece a la ecuación $C = -0,0096t + 3,6892$ (Ecuación 8).



Gráfica 13. Relación entre Ln de la concentración de 1-hidroxi-4-metilbenceno vs tiempo en el reactor tipo CPC.

La linealización de la gráfica 13 presentó un coeficiente de correlación de 0,9703 que obedece a la ecuación $C = 0,0005t + 0,0217$ (Ecuación 9).

6.7 Mediciones químicas

Para llevar a cabo el seguimiento de la mineralización del 1-hidroxi-4-metilbenceno en el reactor tipo batch como en el reactor heliofotocatalítico tipo CPC, se realizó la medición de la DQO, DBO₅ y COT. En las tablas 8 y 9 se presentan los datos obtenidos:

Tabla 8. Resultados de las pruebas químicas para la solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno tratada en el reactor tipo batch.

Análisis	Inicial	Final	%Remoción m. orgánica
DQO (mgO ₂ /L)	601,60	421,12	30%
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	248,71	283,13	Interferencia

Para el análisis de carbono orgánico total (COT) en el reactor tipo batch se obtuvo un valor de 10,53% durante un periodo de tiempo de 3 horas.

Tabla 9. Resultados de las pruebas químicas para la solución madre de 1-hidrox-4-metilbenceno tratada en el reactor tipo CPC.

Análisis	Inicial	Final	%Remoción M. orgánica
DQO (mgO₂/L)	601,60	391,04	35%
DBO₅ (mgO₂/L)	248,71	195,0	21,59%

Para el análisis de carbono orgánico total (COT) en el reactor tipo CPC se obtuvo un valor de 12,46% en un periodo de tiempo de 2 horas y 40 minutos.

6.8 Ensayo biológico

Se evaluó el efecto de los desechos durante el proceso de fotocátalisis sobre la biota marina, representada en la *Artemia salina*. En la Tabla 9 se presentan resultados de la prueba, reportando el número de especies vivas encontradas en cada caja de Petri después de 24 horas en contacto con el contaminante:

Tabla 10. Conteo de individuos vivos luego de 24 horas.

Muestras	Caja de Petri		
	1	2	3
Solución madre 50 ppm	0	0	0
Blanco (agua marina)	10	9	10
Reactor tipo batch.	3	2	4
Reactor tipo CPC.	5	6	5
K ₂ Cr ₂ O ₇ 1N	0	0	0

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el análisis de varianza ANOVA multifactorial de los 27 ensayos variando pH, H_2O_2 y FeSO_4 se encontró una influencia estadísticamente significativa de la concentración de H_2O_2 y del pH sobre el porcentaje de degradación. En la Tabla 10 se indica la suma de cuadrados tipo III de los ensayos.

Tabla11. Análisis de Varianza para porcentaje de Degradación - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: FeSO_4	17,2989	2	8,64943	0,19	0,8308
B: H_2O_2	13461,3	2	6730,67	147,66	0,0000
C:PH	529,368	2	264,684	5,81	0,0277
INTERACCIONES					
AB	273,89	4	68,4724	1,50	0,2888
AC	134,191	4	33,5478	0,74	0,5928
BC	13,6565	4	3,41414	0,07	0,9879
RESIDUOS	364,662	8	45,5828		
TOTAL (CORREGIDO)	14794,4	26			

En el análisis de la suma de cuadrados tipo III, la contribución de cada factor se determina eliminando los efectos de los demás factores y los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. En efecto, los parámetros con valores-P menor a 0,05 tienen verdadera influencia sobre el porcentaje de degradación con un 95% de nivel de confianza^[40]. En este orden de ideas, el pH y la concentración de H_2O_2 son determinantes sobre el porcentaje de degradación del compuesto en estudio (valor-P= 0,0277 y 0,0000 respectivamente).

En la tabla 11 se presenta el análisis de múltiples rangos para el porcentaje de degradación. Este análisis, permite determinar si entre los valores de cada factor hay una diferencia significativa; La coincidencia entre X's de la columna "Grupos Homogéneos" indica una semejanza entre el grupo de valores,

mientras que los que no concuerdan en la misma columna, puede decirse con un 95% del nivel de confianza que existe diferencias estadísticamente significativas.

Tabla 12. Prueba de múltiples rangos

parámetro	valor	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
H ₂ O ₂	300	9	18,2973	2,2505	x
	500	9	47,9602	2,2505	x
	700	9	72,9238	2,2505	x
pH	3,5	9	40,6653	2,2505	x
	3	9	47,0676	2,2505	xx
	2,5	9	51,4484	2,2505	x
FeSO ₄	50	9	45,2916	2,2505	x
	40	9	46,7216	2,2505	x
	30	9	47,1682	2,2505	x

De la tabla 11 se infiere que las tres concentraciones de H₂O₂ empleadas durante el ensayo son diferentes entre sí, donde el valor de 700 ppm de H₂O₂ presenta una Media LS mayor (72,9238); este resultado obtenido según la información suministrada por la literatura nos permite inferir que al aumentar la concentración de H₂O₂ aumenta la velocidad de degradación, ya que existe un aumento en la producción de iones $\cdot\text{OH}$ ^[20]. Por otro lado la linealidad de las X's para el FeSO₄ indica que entre 30, 40 y 50 ppm no existe una diferencia significativa respecto al porcentaje de degradación obtenidos.

Finalmente para el pH se muestra una semejanza en dos grupos de valores: 3,5-3,0 y 3,0-2,5 y una diferencia entre 3,5- 2,5. Donde el valor de pH de 2,5 tiene una Media LS mayor (51,4484). Para verificar dicha información, se realizó un análisis del grafico de medias para el pH (gráfica 2) y se determinó que el valor de pH óptimo corresponde a 2,5.

Dado a que los valores correspondientes a la concentración de FeSO₄ no presentaron una diferencia significativa respecto al porcentaje de degradación, fue necesario analizar resultados adicionales del tratamiento estadístico como

el gráfico de interacción FeSO_4 - H_2O_2 (gráfica 5); el cual indica que el valor óptimo de FeSO_4 para la degradación corresponde a 40 ppm.

En síntesis, las mejores condiciones encontradas para la degradación del 1-hidroxí-4-metilbenceno son: 700 ppm de H_2O_2 ; 40 ppm de FeSO_4 y un pH de 2,5.

Una vez conocidas las mejores condiciones de degradación, se continuó con la determinación experimental del orden de la reacción de degradación del 1-hidroxí-4-metilbenceno fotocatalizada por FeSO_4 .

Para evaluar la cinética de degradación, se realizó el método gráfico, el cual consiste en tomar varias muestras durante el tiempo de operación con el fin de estudiar la disminución de la concentración del compuesto en estudio en un tiempo determinado.

Los resultados de esta prueba de cinética están tabulados en la tabla 13 y las representaciones gráficas corresponden a las gráficas 8, 9 y 10; la linealización de cada una de ellas se encuentra resumida a continuación:

Tabla 13. Regresiones lineales para las gráficas 8, 9 y 10, con los respectivos coeficientes de correlación.

Gráfica No	Ecuación de la gráfica	R^2
8	$C = -0,2048t + 44,177$	0,9254
9	$C = -0,0083t + 3,8685$	0,9886
10	$C = -0,0004t + 0,0146$	0,9359

Cada una de las representaciones gráficas corresponde a un orden: concentración de 1-hidroxí-4-metilbenceno vs tiempo (**orden cero**), \ln concentración de 1-hidroxí-4-metilbenceno vs tiempo (**primer orden**) y $1/\text{concentración}$ de 1-hidroxí-4-metilbenceno vs tiempo (**segundo orden**). La mejor linealidad (R^2 más cercano a 1) de las tres anteriores, determina el orden de la reacción.

Con base a lo anterior, la gráfica 9 presenta el mejor R^2 , por lo tanto se determina que la reacción de degradación del 1-hidroxí-4-metilbenceno en el reactor tipo batch catalizada por FeSO_4 obedece a una cinética de primer orden, la cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$C_f = C_i \cdot e^{kt} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde:

C_f: concentración final.

C_i: Concentración inicial

t: Tiempo de reacción

k: Constante de velocidad de la reacción.

A partir de la ecuación de la gráfica 9 y de la ecuación 10, se formuló la ecuación de la cinética de primer orden para el proceso de degradación por fotocátalisis homogénea foto-Fenton, donde la pendiente de dicha grafica corresponde a la constante de velocidad para la reacción $k = -0,0083 \text{ min}^{-1}$. Este valor de la constante, es válido sólo bajo los parámetros estudiados: pH 2,5; 700 ppm de H₂O₂; 40 ppm de FeSO₄ y radiación UV artificial.

$$C_f = C_i \cdot e^{-0,0083t} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Utilizando la información suministrada en la ecuación 11 obtenida del análisis de la cinética de reacción del proceso, podemos hallar el tiempo de reacción necesario para lograr un porcentaje de degradación mayor. Para obtener una degradación del 98% de 1-hidrox-4-metilbenceno por fotocátalisis homogénea Mediada por FeSO₄ y H₂O₂ se predice que el tiempo de reacción necesario es de 471,32 minutos.

Después de definidas las condiciones óptimas de pH, H₂O₂ y FeSO₄ para la degradación, bajo una fuente artificial de radiación UV, se prosiguió a extrapolar las condiciones al reactor heliofotocatalítico tipo CPC. Los resultados de esta prueba de cinética están tabulados en la tabla 14 y las representaciones gráficas corresponden a las gráficas 11, 12 y 13; la linealización de cada una de ellas se encuentra resumida a continuación:

Tabla 14. Regresiones lineales para las gráficas 11, 12 y 13, con los respectivos coeficientes de correlación.

Gráfica No	Ecuación de la gráfica	R ²
11	$C = -0,2211t + 39,218$	0,7979
12	$C = -0,0096t + 3,6892$	0,9041
13	$C = 0,0005t + 0,0217$	0,9703

De acuerdo a la información presentada en la tabla 14, la gráfica 13 presenta mayor linealidad, por lo tanto se infiere que el orden de la reacción en el reactor tipo CPC es de segundo orden (inverso de la concentración del compuesto es directamente proporcional al tiempo). La cinética de segundo orden cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{[C]_f} = Kt + \frac{1}{[C]_i} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde:

[C]_f: Concentración final de contaminante.

[C]_i: Concentración inicial del contaminante.

t: tiempo requerido en la degradación.

K: constante de velocidad.

A partir de la ecuación de la gráfica 13 y de la ecuación 12, se formuló la ecuación de la cinética de segundo orden para el proceso de degradación por foto-Fenton, donde la pendiente de dicha grafica corresponde a la constante de velocidad para la reacción $k = 0,0005 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Esta constante que corresponde al reactor solar, está directamente relacionada con la variación en la radiación.

En el estudio de la cinética de degradación de ambos reactores se observa un cambio de orden de 1 a 2, donde dichos órdenes dependen del flujo de fotones

de cada uno de los reactores empleados durante el análisis. La presencia de estos fotones en la reacciones, contribuyen con el aumento de la velocidad de degradación del compuesto.

Con el fin de observar las variaciones de la materia orgánica durante este proceso y determinar la degradación secundaria o mineralización del contaminante (viabilidad del proceso fotocatalítico), se realizaron las pruebas químicas de DQO, DBO₅ y COT antes y después del tratamiento. En consecuencia, de acuerdo a los resultados obtenidos en el reactor tipo batch, se obtuvo un porcentaje de degradación primaria de 79,1% en un tiempo de 3 horas. Este porcentaje de degradación corresponde al CO₂, H₂O y compuestos intermediarios generados durante la degradación. El 20,9% restante corresponde al 1-hidroxí-4-metilbenceno inicial que permanece en la solución después de las 3 horas de proceso.

El reactor solar presentó un porcentaje de degradación primaria de 78,62% en un periodo de tiempo de 2 horas y 40 minutos; este resultado fue comparado con la degradación de 1-hidroxí-4-metilbenceno por fotocátalisis heterogénea mediada por dióxido de titanio (TiO₂) y peróxido de hidrogeno (H₂O₂), en la cual se obtuvo un porcentaje de degradación primaria del compuesto de 40,58%. Se observa que se obtiene mayor porcentaje de degradación primaria mediante el método de fotocátalisis homogénea (Foto - Fenton), con lo cual podría inferirse que la degradación del compuesto en estudio puede presentar mayor eficiencia mediante este método.

Con respecto a los resultados correspondientes al ensayo de demanda química de oxígeno (DQO) presentados en las tablas 7 y 8, se obtuvo un porcentaje de mineralización secundaria del 30% en el reactor tipo batch y de 35% en el reactor tipo CPC; por tanto, es posible inferir que el que proceso de degradación llevado a cabo en el reactor tipo batch presento menor eficiencia que el reactor tipo CPC, lo cual es respaldado con la pérdida o disminución de materia orgánica durante el proceso de degradación.

Con los resultados correspondientes al ensayo de demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) presentados en las tablas 7 y 8, se determinó un aumento en la DBO₅ en el reactor tipo batch, lo cual produce una incertidumbre y poca confiabilidad en el resultado obtenido no sea confiable. Dicho aumento, pudo originarse por una posible interferencia de algún exceso del bisulfito de sodio (Na₂SO₃) empleado especialmente para eliminar el peróxido de hidrogeno residual presente en la muestra final de degradación. Sin embargo, a pesar de que la muestra final de degradación del reactor tipo CPC fue tratada igualmente con bisulfito de sodio para eliminar el H₂O₂ residual, se obtuvo un porcentaje de mineralización del 21,59%. Podría asumirse que, el exceso de bisulfito de sodio

en este caso pudo ser consumido por alguno de los compuestos presentes en solución susceptibles a ser reducidos y por lo tanto no hubo interferencia ^[2].

Con los resultados del ensayo de Carbono Orgánico Total en el reactor tipo batch y el reactor tipo CPC se obtuvieron porcentajes de mineralización 10,53% y 12,46% Respectivamente. Donde:

- Del 79,1% del 1-hidroxi-4-metilbenceno degradado en el reactor tipo batch solo un 10,53% fue convertido a CO₂.
- Del 78,62% del 1-hidroxi-4-metilbenceno degradado en el reactor tipo CPC solo un 12,46% fue convertido a CO₂.

En consecuencia, el 68,57% y el 66,16% restantes de cada uno de los casos anteriores respectivamente; corresponden a diversos compuestos que posiblemente se formaron durante el proceso de degradación en cada uno de los reactores empleados, y que a su vez no fueron degradados completamente durante dicho proceso.

La determinación de la toxicidad provee una prueba clave de la eficiencia de un proceso de degradación fotocatalítica, cuyo resultado esperado es la generación de una matriz libre de efectos nocivos sobre el ambiente.

Para llevar a cabo la determinación de la toxicidad, se realizó la prueba biológica usando *Artemia salina*. Para ello, se analizó la mortalidad de las larvas al estar en contacto con el contaminante:

- La solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno a 50 ppm presentaba alta toxicidad ya que provocó la muerte del 100% de los individuos.
- La solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno después del respectivo tratamiento en el reactor tipo batch provocó la muerte del 70% de los individuos, es decir que solo el 30% de estos sobreviven.
- La solución madre de 1-hidroxi-4-metilbenceno después del respectivo tratamiento en el reactor artesanal tipo CPC provocó la muerte del 46,7% de los individuos, es decir que solo el 53,3% de estos sobreviven.

De acuerdo a la información anterior, se observa que la solución madre presenta una elevada tasa de mortalidad de los crustáceos, debida a la alta toxicidad del compuesto en estudio.

Sin embargo, respecto a las muestras finales de degradación en cada uno de los reactores empleados, se observa una disminución del efecto nocivo del contaminante debido a la formación de otros compuestos de menor efecto toxico sobre la biota marina. Por tanto, se evidencia el aumento de individuos vivos con respecto a la solución madre de 50 ppm.

No obstante, en los resultados obtenidos se observa que la muestra final de degradación del reactor tipo CPC presento mayor número de individuos vivos que la muestra final de degradación del reactor tipo batch lo que indica que la muestra o solución resultante del reactor tipo CPC presenta menos efectos nocivos sobre la biota marina y sobre el medio ambiente.

8. CONCLUSIONES

- Mediante el análisis estadístico diseño experimental análisis de varianza ANOVA, se establecieron las mejores condiciones para la degradación de 1-hidroxi-4-metilbenceno por fotocátalisis homogénea (Foto-Fenton), las cuales son: concentración de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) de 700 ppm, sulfato de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de 40 ppm y un pH de 2,5.
- Se calculó con la ecuación de la cinética de degradación del 1-hidroxi-4-metilbenceno por fotocátalisis homogénea Mediada por FeSO_4 y H_2O_2 en el reactor tipo batch, que el tiempo de reacción necesario para alcanzar un porcentaje de degradación primaria del 98% corresponde a 471,32 minutos.
- De acuerdo a los resultados obtenidos en el reactor tipo batch, se obtuvo un porcentaje de degradación primaria de 79,1% en un tiempo de 3 horas. Este porcentaje de degradación corresponde al CO_2 , H_2O y compuestos intermediarios generados durante la degradación. El 20,9% restante corresponde al 1-hidroxi-4-metilbenceno presente en la muestra transcurrido un periodo de 3 horas. La mineralización secundaria en este reactor determinada por el ensayo de COT, fue del 10,53% es decir que el 68,57% restante corresponden a diversos compuestos que pudieron formarse durante el proceso de degradación (intermediarios) y que no fueron degradados.
- El reactor solar presentó un porcentaje de degradación de 78,62% en un periodo de tiempo de 2 horas y 40 minutos; este resultado fue comparado con la degradación de 1-hidroxi-4-metilbenceno por fotocátalisis heterogénea mediada por dióxido de titanio (TiO_2) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2), en la cual se obtuvo un porcentaje de degradación del compuesto de 40,58%. Se observa que se obtiene mayor porcentaje de degradación mediante el método de fotocátalisis homogénea (Foto - Fenton), con lo cual se define que la degradación del compuesto en estudio presenta mayor eficiencia mediante este método.

- De los productos finales de degradación obtenidos en el reactor tipo batch y el reactor tipo CPC solo el 30% y el 53,3% respectivamente de los individuos sobrevivieron. Estos productos finales de degradación presentaron un menor efecto toxico para la biota marina (representado en la Artemia salina) respecto a la muestra inicial (solución madre de 50 ppm). Lo que indica la formación de otros compuestos de menor efecto toxico durante el proceso de degradación.

9. RECOMENDACIONES

- Se recomienda poner en práctica el método de degradación fotocatalítica foto-Fenton para la degradación del 1-hidroxí-4-metilbenceno, como medida eficiente para contribuir con la disminución de la contaminación de los acuíferos cercanos.
- Realizar degradaciones en el reactor cilindro parabólico compuesto (C.P.C) con diferentes condiciones climatológicas para determinar la dependencia de la velocidad de la reacción con la cantidad de radiación solar recibida.

10. BIBLIOGRAFIA

- [1] MUÑOZ A. Proceso Fenton y foto-Fenton para la remoción de fenoles de efluentes generados en una planta de celulosa kraft. [Tesis maestría]. Universidad Federal de Vicosa - Brasil, 2011.
- [2] CARVAJAL A; JIMENEZ L. Evaluación de la degradación por fotocatálisis heterogénea en un reactor artesanal y heliofotocatalítico del ácido 3,5-dinitrosalicílico. [Trabajo de grado: Química Industrial]. Universidad Tecnológica de Pereira, 2012.
- [3] RAMIREZ A. Degradación de resorcinol por foto- Fenton (UV/ Fe^{+2} / H_2O_2). [Trabajo de grado: Tecnología Química]. Universidad Tecnológica de Pereira, 2010.
- [4] GOMEZ L; URKIAGA A; M GUTIERREZ; DE LAS FUENTES L. Foto oxidación de vertidos químicos, revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada
- [5] VALERO P; MOSTEO R. Determinación de las especies reactivas del oxígeno (ROS) en procesos Fenton y Foto-Fenton. [Trabajo de grado: Ingeniería Química]. Universidad de Zaragoza, 2011.
- [6] MARTÍNEZ E; LÓPEZ G. Tratamiento químico de contaminantes orgánicos – El proceso Fenton. INGAR. Instituto de desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional. Santa Fé, Argentina.
- [7] ELMOLLA E; CHAUDHURI M. Combined photo-Fenton-SBR process for antibiotic wastewater treatment, 2011 pág. (1-2). Consultado el 27 de noviembre de 2013.
- [8] VELÁSQUEZ J.D: Degradación de 1-hidroxí-4-metilbenceno mediante fotocatálisis heterogénea en un reactor heliofotocatalítico. [Trabajo de grado: Tecnología Química]. Universidad Tecnológica de Pereira, 2011
- [9] Tratamiento de aguas contaminadas por fenol mediante el proceso Fenton heterogéneo. (En Línea)
Disponible en: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/05/13/91674>
Consultado a: los 13 días del mes de marzo del 2013.

- [10] SIRTORI C. Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua. [Tesis doctoral].Universidad de Almería, 2010.
- [11] LARGO D; VILLAMARIN K. Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales. [Trabajo de grado: Química Industrial]. Universidad Tecnológica de Pereira, 2013.
- [12] GIRALDO A; MARROQUIN V. Síntesis y refinamiento de la estructura de dióxido de titanio dopada con cromo ($Ti_{1-x}Cr_xO_2$). [Trabajo de grado: Química Industrial]. Universidad Tecnológica de Pereira, 2014.
- [13] CARDONA Y. Evaluación de la incidencia de TiO_2 soportado en una arcilla natural de tipo anfíbol sobre la fotodegradación del 2-clorofenol. [Trabajo de grado: Química Industrial]. Universidad Tecnológica de Pereira, 2013.
- [14] RAMIREZ Y. Diseño, construcción y puesta en marcha de un reactor tubular fotocatalítico (uv-a) para la degradación de desechos químicos orgánicos. [Trabajo de grado: Química Industrial]. Universidad Tecnológica de Pereira, 2013.
- [15] JARAMILLO C. La fotocatálisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. Revista Universidad de Caldas, 2006
- [16] AZNATE L; CERRO O; OROZCO Á. Degradación por fotocatálisis homogénea (foto-Fenton) de efluentes líquidos contaminados con residuos de fenol. [Trabajo de grado: Ingeniería Química]. Universidad de Cartagena, 2013.
- [17] HINCAPIÉ G; OCAMPO D; RESTREPO G; MARÍN J. Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel, 2011.
- [18] BLANCO J. Degradación de un eluente textil real mediante procesos Fenton y foto Fenton. [Tesis de máster].Universidad Politécnica de Catalunya, 2009.
- [19] ACOSTA L. Proceso Foto-Fenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales. Departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química. Universidad Carlos III de Madrid, 2009.
- [20] MADRID J; GALVIS N; CHICA O. Recopilación de experiencias con Foto-Fenton en el tratamiento de aguas. Universidad de Medellín, 2007. Pág (19-23)

- [21] AGUIRRE M. Degradación catalítica de contaminantes orgánicos mediante procesos foto-Fenton uv-a/c/solar asistidos con ferrioxalato. [Tesis doctoral]. Universidad de castilla-La mancha, 2010.
- [22] KAVITHA V; PALANIVELU K. Destruction of cresol by Fenton oxidation process, 2005. Pág. (3-5)
- [23] ZAPATA A. Descontaminación de aguas biorrecalcitrantes mediante foto-Fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado.[Tesis doctoral]. Universidad de Almería, 2011.
- [24] RAMALHO R. S. Tratamiento de aguas residuales. Segunda edición, 2003. pág. (29-34)
- [25] LOPEZ J. Separación de plata mercurio y cromo de residuos provenientes de los análisis de demanda química de oxígeno DQO. Escuela de ingeniería química de la Universidad del Valle, 2006.
- [26] HEINKE G.; HENRY Glynn. Ingeniería ambiental. Segunda edición, 1999. Pág. 425.
- [27] BAIRD C. Química ambiental. Segunda edición, 2004. Pág. 439.
- [28] CHAMORRO X; RODRÍGUEZ G; ENRÍQUEZ A; ROSERO M. Montaje y validación del método de análisis por combustión y detección por infrarrojo no dispersivo para determinación de carbono orgánico total (COT) en agua. En revista Luna Azul, Universidad de caldas, 2009.
- [29] PINO O, LAZO F. Ensayo de Artemia: útil herramienta de trabajo para ecotoxicólogos y químicos de productos naturales. Cuba: Grupo de plagas agrícolas CENSA, Vol. 22. 2010. Pág. 39.
- [30] MARCOVAL A; PAN J; TANG Y; GOBLER C. The ability of the branchiopod, *Artemia salina*, to graze upon harmful algal blooms caused by *Alexandrium fundyense*, *Aureococcus anophagefferens*, and *Cochlodinium polykrikoides*, 2013. Pág (1-2)
- [31] GOMEZ A; MOLINA S. Evaluación preliminar de la actividad insecticida contra *puto barberi* (cochinilla harinosa) del extracto etanólico de las semillas desengrasadas de *annona muricata*. [Trabajo de grado: Tecnología Química]. Universidad Tecnológica de Pereira, 2012.

- [32] GONZALEZ A; PRESA M; LATORRE M; LURÁ M. Detección de metabolitos fúngicos con actividad tóxica mediante bioensayo sobre *Artemia salina*, 2007. Pág 1.
- [33] FERNANDEZ A; GUTIERREZ Y; SCULL R; ACUÑA D; SARIEGO I; GARCIA M; MONZOTE L; MENDIOLA J. Evaluación de la toxicidad de extractos de plantas cubanas con posible acción antiparasitaria utilizando larvas de *Artemia salina* L, 2009. Pág (1-2)
- [34] ARENCIBIA G; TIZOL R; RODRIGUEZ R. Toxicidad de nauplios de *Artemia franciscana* a dos piretroides de uso comercial. En Revista Cubana de Investigaciones Pesqueras, vol. 27, 2010. Pág 1.
- [35] KOUTSAFTIS A; AOYAMA I. Toxicity of four antifouling biocides and their mixtures on the brine shrimp *Artemia salina*, 2007. Pág (1-2)
- [36] PÉREZ K. Comparación de la Actividad Biológica de 10 extractos Vegetales y 5 Fármacos utilizando Tres Bioensayos Toxicológicos. [Trabajo de grado: Química Farmacéutica]. Universidad de San Carlos de Guatemala, 2003.
- [37] BASHEER F; FAROOQI I. biodegradation of p-cresol by aerobic granules in sequencing batch reactor. Aligarh Muslim University, 2012. Pág. (1-2)
- [38] Eaton, A.D. Clesceri, L.S. Greenberg, A.E. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1998. American Public Health Association. Washington. 20 th Edition. Section 5530 C.
- [39] ALZATE M; CASTRO L. Estudio preliminar de la actividad biológica de extractos de *Annona Cherimolia Mill.*[Trabajo de grado: Tecnología Química]. Universidad Tecnológica de Pereira, 2008.
- [40] ANOVA (Statgraphics Centurion XV. Versión 15.2.05).